بررسی اثر عوامل شیمیایی و مکانیکی بر پوشش روی (Zn) آبکاری‌شده بر زیرلایهٔ فولادی st۱۲*

سمیرا علائی[۱]   بهروز شایق بروجنی[۲]   احسان اکبری خراجی[۳]

چکیده

هدف این پژوهش بررسی رفتار خوردگی پوشش نانوکریستالی روی (Zn) ایجادشده بر زیرلایهٔ فولادی st12 به‌روش عملیات مکانیکی سطحی تدریجی (SMAT) و آبکاری الکتریکی از طریق حمام کلریدی در حضور و عدم حضور ژلاتین بوده است. برای مشخصه‌یابی ساختار و رفتار پوشش‌ها از آزمون‌های تفرق اشعهٔ ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، طیف‌سنجی توزیع انرژی اشعهٔ ایکس (EDS)، آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵درصد سدیم‌کلرید و آزمون میکروسختی استفاده شد. نتایج نشان داد عملیات SMAT باعث کاهش اندازهٔ بلورک‌ها شده و از طرفی حضور ژلاتین سبب ایجاد جهت‌گیری ترجیحی در رسوب Zn شده است، به‌طوری‌که اندازهٔ دانه برای نمونهٔ ساده نسبت به نمونهٔ در حضور ژلاتین و عملیات SMAT، از ۵۵ به ۲۹نانومتر و جریان خوردگی آن به‌ترتیب از ۸۰/۸ به ۲۰/۱میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع رسیده است.

واژه‌های کلیدی: آبکاری الکتریکی روی، عملیات مکانیکی تدریجی سطحی (SMAT)، مقاومت خوردگی.

Investigation of the Effect of Chemical and Mechanical Parameters on the Electroplated Zinc Coating on Steel Substrate of st12

S. Alaei   B. Shayegh Boroujeny   E. Akbari Kharaji

Abstract

This study aimed to investigate the corrosion behavior of zinc nano-crystalline coating on st12 steel substrate by surface mechanical attrition treatment (SMAT) and electroplating process into chloride bath with and without of gelatin. To study the behavior of coatings, they were characterized by using X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, EDS, potentiodynamic polarization and EIS tests in 3.5 wt. % NaCl solution. The results showed that SMAT process reduced the size of the crystallites and the presence of gelatin caused the induced orientation of Zn deposition so that the grain size in the presence of gelatin and SMAT reached from 55 to 29 nm and the rate of its corrosion reached from 80.8 to 20.1 µA.cm^{-2}.

Key Words Zinc electroplating, Surface mechanical attrition treatment (SMAT), Corrosion resistance.

* تاریخ دریافت مقاله۹۹/۲/۲۶ و تاریخ پذیرش آن ۹۹/۶/۲۰ می‌باشد.

(۱) کارشناسی ارشد شناسایی، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد.

(۲) نویسندهٔ مسئول، استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد.

(۳) کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت از مواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه شهرکرد.

Email: B.Shayegh@eng.sku.ac.ir

DOI: 10.22067/ma.v32i1.86901

مقدمه

فولادهای پوشش‌داده‌شده با روی (Zn) و آلیاژهای آن، به‌طور وسیعی در صنایع ساختمان، خودروسازی، تأسیسات عمومی و ابزارهای صنعتی استفاده می‌شود. تقریباً نیمی از تولیدات روی در جهان صرف پوشش‌دهی ورق‌های فولادی می‌شود. نرخ خوردگی روی در بیشتر اتمسفرها دست‌کم ۱۰برابر از فولاد کمتر است. پوشش‌های روی باعث بهبود رنگ‌پذیری سطح و افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود. بدین‌ترتیب استفاده از این پوشش‌ها برای جلوگیری از خوردگی فولاد از بیشترین کاربرد برخوردار است.

به حفاظت از فولاد با پوشش روی، به‌علت ارزان‌قیمت‌بودن روی و پوشش‌دهی آسان و همچنین بهبود مؤثر حفاظت گالوانیک در برابر خوردگی بسیار توجه می‌شود، به‌طوری‌که عموماً از پوشش روی برای حفاظت مؤثر فولاد در محیط‌های خورنده استفاده می‌شود. پوشش روی علاوه بر نرخ خوردگی کمتر و باتوجه‌به فعال‌تربودن آن نسبت به فولاد، می‌تواند به‌صورت گالوانیکی مانع از خوردگی فولاد شود. خوردگی پوشش‌های روی وابستگی زیادی به بافت و مورفولوژی پوشش دارد، ازاین‌رو می‌توان با تغییر روش پوشش‌دهی و به‌دست‌آوردن بافت و مورفولوژی مناسب، نرخ خوردگی ورق‌های گالوانیزه را کاهش داد [۱].

رسوب الکتروشیمیایی روشی نسبتاً ساده و کم‌هزینه است که به‌طور گسترده‌ای برای اعمال پوشش‌های فلزی استفاده می‌شود. در این روش محدودیتی در شکل هندسی زیرلایه وجود ندارد و جوانه‌زنی رسوب روی نمونه‌ها با سرعت زیادی انجام می‌شود و می‌توان به‌آسانی به فیلم‌هایی با ضخامت چند میکرومتر دست یافت. علاوه بر موارد ذکرشده، در این روش می‌توان به‌آسانی با تغییر در پتانسیل کاری یا دانسیتهٔ جریان اعمالی در حین رشد فیلم، ترکیب آلیاژی دقیقی را متناسب با خواص مکانیکی، مغناطیسی و خوردگی مدنظر ایجاد کرد [2,3].

از آن‌جایی که بهبود ریزساختار و خواص سطحی یک راه مؤثر برای افزایش عمر قطعات در حین سرویس‌دهی است، اصلاح ریزساختار سطح به‌وسیله ایجاد یک لایهٔ سطحی نانوساختار سودمند است [4,5]. برای ایجاد سطوح نانوکریستالی می‌توان از عوامل ریزکننده دانه نیز استفاده کرد. امروزه از روش‌های جدیدی مانند عملیات مکانیکی سطحی تدریجی (SMAT) برای ایجاد یک لایهٔ سطحی نانو کریستالی در سطح مواد فلزی استفاده می‌شود. عملیات مکانیکی سطحی تدریجی یک روش نوین و مؤثر برای به‌وجودآوردن این لایهٔ نانوکریستالی بر روی سطح است [6]. نکتهٔ اصلی در این فرایند، ایجاد یک لایهٔ سطحی نانوکریستالی در سطح ماده از طریق ایجاد تعداد زیادی از عیوب یا فصل مشترک‌هاست که در این صورت ریزساختار به بلورهایی با اندازه نانومتر تبدیل می‌شود.

اکنون در حمام‌های آبکاری روی از افزودنی‌های شیمیایی برای اصلاح ساختار سطح پوشش‌های روی استفاده می‌شود و درنتیجه مطالعات عمدتاً روی بررسی اثر این مواد بر ساختار سطح پوشش متمرکز بوده و تأثیر ساختار سطح زیرلایه بر ساختار و خواص پوشش‌های روی کمتر مطالعه شده است. از آن‌جایی‌که عملیات مکانیکی سطحی تدریجی (SMAT) به‌عنوان روشی نوین و ارزان‌قیمت قادر به اصلاح سطح زیرلایه بوده و درنتیجه ممکن است بر ساختار و ویژگی‌های پوشش آبکاری‌شده روی بسیار مؤثر باشد، در این پژوهش کوشش شده است با استفاده از روش‌های ارزان‌قیمت مانند عملیات مکانیکی سطحی تدریجی و آبکاری الکتریکی، لایهٔ نانوکریستالی سطحی برای بهبود مقاومت به خوردگی بر سطح زیرلایهٔ فولادی ایجاد شود. به این منظور، ابتدا سطح نمونه‌ها تحت عملیات SMAT قرار گرفته است، سپس با استفاده از حمام کلریدی در حضور و عدم حضور ژلاتین یک لایهٔ نانوکریستالی روی (Zn) بر زیرلایهٔ فولادی رسوب داده شد. سپس رفتار خوردگی نمونه‌های عملیات سطحی‌شده پوشش‌دار و بدون پوشش و همچنین رفتار نمونه‌های عملیات سطحی‌شده و پوشش‌داده‌شده در حضور و عدم حضور ژلاتین در محلول ۳/۵درصد سدیم‌کلرید (NaCl) با یکدیگر مقایسه شد. برای مشخصه‌یابی پوشش‌های نانوکریستالی Zn ایجادشده از

آزمون‌های تفرق اشعهٔ ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و آزمون طیف‌سنجی توزیع انرژی اشعهٔ ایکس (EDS) استفاده شد. همچنین مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکریستال Zn با استفاده از آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول ۳/۵درصد سدیم‌کلرید بررسی شد.

مواد و روش تحقیق

برای آماده سازی نمونه‌ها، از ورق فولادی st12 با ضخامت ۲میلی‌متر به ابعاد ۱۰×۱۰میلی‌متر به‌عنوان زیرلا یه برای رسوب پوشش روی استفاده شد.

با هدف دستیابی به یک ساختار درشت و همگن، زیرلایه‌ها در دمای ºC ٦۰۰ به‌مدت ۲ساعت تحت عملیات حرارتی آنیل قرار گرفتند و پس از سردشدن به‌مدت ۳۰دقیقه تحت عملیات SMAT قرار گرفتند. فرکانس لرزش دستگاه ۵۰هرتز، فاصله نمونه‌ها از کف محفظه ۱سانتی‌متر بود و از گلوله‌های فولادی با قطر ۳میلی‌متر استفاده شد. برای انجام فرایند آبکاری، نمونه‌ها مانت شد تا لبه‌های تیز و سطح پشت نمونه پوشیده شود و توزیع جریان الکتریکی در همهٔ قسمت‌ها یکسان باشد. سطح الکترود کار (زیرلایه) برای افزایش بازدهی پوشش‌دهی، افزایش چسبندگی پوشش به زیرلایه و بهبود خواص نهایی پوشش، با سمباده از شماره مش‌های ۲۰۰ تا ۸۰۰ آماده‌سازی شد. ۲حمام استفاده‌شده از نوع کلریدی بوده که ترکیب شیمیایی هرکدام در جدول ۱ آمده است. در حمام‌های یادشده، ژلاتین به‌عنوان افزودنی مؤثر در کاهش اندازهٔ دانه‌های پوشش استفاده شد. زمان پوشش‌دهی ۵دقیقه در نظر گرفته شد و اسیدیتهٔ محلول به‌کمک pH متر دیجیتالی، مقدار ۵ تعیین شد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی الکترولیت آبکاری (گرم بر لیتر)

محلول	$ZnCl_2$	NH_4Cl	H_3BO_3	Gelatin
۱	٦۰	۱۷۰	۲۰	–
۲	٦۰	۱۷۰	۲۰	۰/۵

برای نام‌گذاری بهتر نمونه‌ها، هرکدام به‌صورت اختصاری نام‌گذاری شده است، به‌طوری‌که به‌ترتیب پوشش‌های بدون ژلاتین بر زیرلایهٔ ساده، حاوی ژلاتین-زیرلایهٔ ساده، بدون ژلاتین-زیرلایهٔ SMATشده و نمونهٔ حاوی ژلاتین-زیرلایهٔ SMAT شده به‌صورت نمونه‌های S، GS، S-SMAT و G-SMAT نام‌گذاری شدند.

در همهٔ اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی، از یک سل سه‌الکترودی استفاده شد، به‌طوری‌که از نمونه‌های فولادی به‌عنوان الکترود کار با ابعاد سطح ۱۰×۱۰میلی‌متر، از الکترود Ag/AgCl به‌عنوان الکترود مرجع و از پلاتین با ابعاد ۲۰×۲۰میلی‌متر به‌عنوان الکترود کمکی استفاده شد. فاصله بین الکترودها در تمام آزمون‌ها ثابت و برابر ۱سانتی‌متر بود. برای بررسی پتانسیل نشست از آزمون ولتامتری با سرعت اسکن ۱۰میلی‌ولت بر ثانیه در محدوده ۱/۵- تا ۰/۵ولت استفاده شد.

برای بررسی مورفولوژی سطح و مقطع پوشش‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM, MIRA3 TESCAN - XMU) استفاده شد. ترکیب شیمیایی پوشش‌ها، از طریق آزمون طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) تعیین شد. ارزیابی سختی پوشش‌ها با آزمون میکروسختی با دستگاه Microhardness-tester HVS-1000 انجام شد، به‌طوری‌که از هر نمونه ۳ آزمون گرفته شد و در هر مرحله از نیروی ۵۰گرمی و مدت ۱۰ثانیه استفاده شد. ساختار کریستالی و اندازهٔ بلورک نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش‌سنج اشعهٔ ایکس X'pert Pro MPD شرکت Panalytical با هدف مسی (Cuk_a = 0.154 nm) در محدوده (2θ) ۵ تا ۸۰درجه با اندازهٔ گام (step size) ۰/۰۲٦درجه بررسی شد. برای تحلیل اطلاعات آزمون اشعهٔ ایکس از نرم‌افزار Xpert Highscore استفاده شد. محاسبه اندازهٔ بلورک‌ها با استفاده از روش ویلیامسون-هال انجام شد.

رفتار خوردگی نمونه‌ها با آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و امپدانس الکتروشیمیایی(EIS) در محلول۳/۵درصد سدیم‌کلرید و به‌وسیلهٔ دستگاه پتانسیواستات Parstat مدل ۲۲۷۳ بررسی شد. نرخ روبش mV/s ۱و دمای آزمایش،

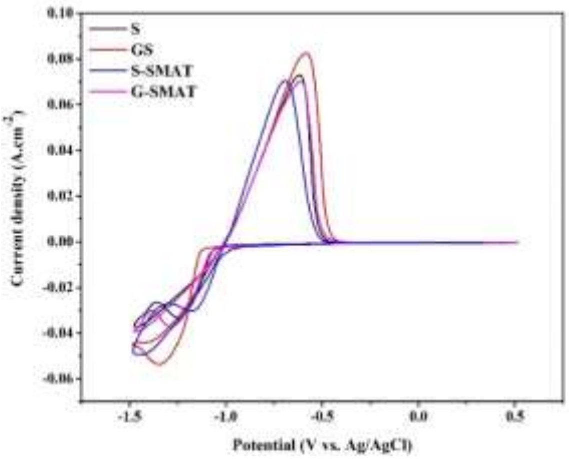
دمای اتاق در نظر گرفته شد. زمان غوطه‌وری هر نمونه در پتانسیل مدار باز برای رسیدن به حالت تعادل، ۳۰دقیقه انتخاب شد. برای تحلیل نمودارها و برون یابی تافلی منحنی‌های پلاریزاسیون از نرم‌افزار CorrView استفاده شد. برای بررسی‌های دقیق‌تر رفتار پوشش‌ها، روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) به کار گرفته شد. آزمون EIS در مقدار پتانسیل مدار باز (OCP) و با به‌کارگیری دامنهٔ mV ۱۰ نسبت به OCP در محدودهٔ فرکانسی ۱۰۰میلی تا ۱۰۰کیلو هرتز انجام شد. برای انجام این آزمون ابتدا هر نمونه در پتانسیل مدار باز به مدت ۳۰دقیقه در محلول نگهداری شد. انتخاب مدل تئوری مناسب برای تحلیل منحنی‌های آزمون EIS با نرم‌افزار Zview انجام شد. راندمان حفاظت نمونه‌های پوشش‌داده‌شده به‌کمک رابطهٔ (۱) محاسبه شده است که در آن R_t و R_{t0} به‌ترتیب مقاومت پلاریزاسیون نمونه در حالت پوشش‌های مختلف و پوشش ساده است.

$$IE=\left(1-\frac{R_t}{R_{t0}}\right)\times 100 \qquad (۱)$$

نتایج و بحث

آزمون ولتامتری سیکلی

شکل ۱ نمودارهای آزمون ولتامتری در محدوده ۱/۵- تا ۰/۵ولت نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl درون محلول‌های آبکاری Zn بر سطح زیرلایهٔ ساده و SMA شده با و بدون ژلاتین را نشان می‌دهد. باتوجه‌به نتایج، هنگام آبکاری نمونهٔ S، جریان کاتدی Zn از پتانسیل تقریبی ۱/۱- ولت شروع شده است. با اضافه‌شدن ژلاتین به محلول (نمونهٔ GS)، پتانسیل احیای Zn به‌سمت مقادیر منفی‌تر (۱/۱۷-) انتقال پیدا کرد. براساس مطالعات انجام‌شده [۸] زمانی که افزودنی به محلول اضافه می‌شود، قبل از این‌که پتانسیل به پتانسیل احیای فلز Zn بر سطح نزدیک شود، سطح الکترود از افزودنی پوشیده می‌شود و سطح مکان‌های فعال برای جوانه‌زنی را اشغال می‌کند. در این شرایط، انتقال بار بین یون‌های Zn درون الکترولیت و سطح الکترود باید از بین لایهٔ افزودنی که این مکان‌ها را پوشانیده است، انجام شود. به همین دلیل در حضور افزودنی به پتانسیل‌های بیشتری برای احیای فلز Zn بر روی سطح نیاز است.



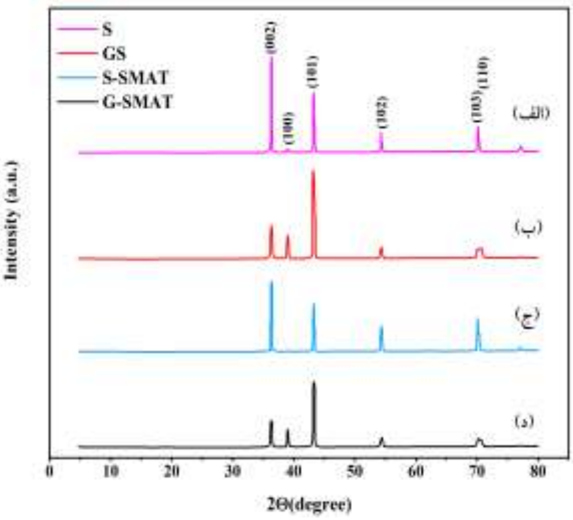
شکل ۱ ولتاگرام سیکلی از محلول آبکاری بر زیرلایهٔ فولادی در حالت‌های مختلف در محدودهٔ پتانسیل ۰/۵ تا ۱/۵-ولت نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl

برای نمونهٔ S-SMAT، پتانسیل احیای Zn به مقادیر مثبت‌تر (۱/۰۸-) انتقال پیدا کرد. این بدان معنی است که به پتانسیل کمتری برای احیای فلز Zn بر روی سطح الکترود نیاز است. مطابق تحقیقات، با انجام فرایند SMAT زبری سطح افزایش می‌یابد و ناهمواری ایجاد می‌شود. به‌عبارتی دانسیتهٔ مناطق مستعد برای احیا از جمله عیوب یا لبه‌ها زیاد می‌شوند و به‌این‌ترتیب احیای فلز Zn راحت‌تر صورت می‌پذیرد. از طرفی باتوجه‌به شکل ۱، دانسیتهٔ جریان کاتدی فلز Zn کاهش می‌یابد که علت این امر می‌تواند تغییر سطح باشد. با وجود یکسان‌بودن سطح ظاهری، سطح اصلی با وجود پستی‌وبلندی‌های زیاد می‌تواند بیشتر از سطح ظاهری باشد. باتوجه‌به افزایش سطح، دانسیتهٔ جریان کاهش یافته است، اما کاهش دانسیتهٔ جریان را نمی‌توان دلیلی بر تمایل کمتر برای احیای یون Zn بر سطح الکترود دانست. برای نمونهٔ G-SMAT پتانسیل احیای Zn نزدیک به پتانسیل احیای حالت اول (نمونهٔ S) بوده است. ازاین‌رو، می‌توان گفت که

به‌دلیل تأثیر عملکرد هم‌زمان و معکوس ژلاتین و عملیات SMAT، مقدار پتانسیل تغییر چندانی نداشته است.

بررسی ساختار فازی

شکل ۲ الگوی XRD پوشش‌های Zn در حضور و عدم حضور ژلاتین بر روی زیرلایهٔ ساده و SMATشده را نشان می‌دهد. پیک‌های تفرق در زوایای پراکندگی (2θ) (۳٦/۲۹، ۳۸/۹۹، ٤۳/۲۳، ٥٤/۳۳، ۷۰/۰٥، ۷۰/٦٦۳، ۷۷/۰۳۰) به‌ترتیب مربوط به صفحات (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۰۳)، (۱۱۰) و (۰۰٤) هستند. جدول ۲ مقادیر محاسبه‌شده اندازهٔ بلورک پوشش‌ها را با استفاده از روش ویلیامسون-هال نشان می‌دهد.



شکل ۲ الگوهای پراش اشعهٔ ایکس پوشش Zn آبکاری‌شده از محلول: (الف) S، (ب) GS، (ج) S-SMAT و (د) G-SMAT

جدول ۲ اندازه کریستالیت و میزان میکروکرنش برای پوشش‌های Zn آبکاری‌شده

نمونه	اندازهٔ کریستالیت (nm)	میکروکرنش
S	٥٥	$۱×۱۰^{٤}$
GS	٤۳	$۳×۱۰^{٥}$
S-SMAT	٤۰	$۱/٥×۱۰^{٤}$
G-SMAT	۲۹	$٥×۱۰^{٥}$

باتوجه‌به نتایج، پوشش آبکاری‌شده S دارای بزرگ‌ترین اندازهٔ کریستالیت (٥٥نانومتر) و پوشش آبکاری‌شده G-SMAT، دارای کمترین اندازهٔ کریستالیت (۲۹نانومتر) بوده است.

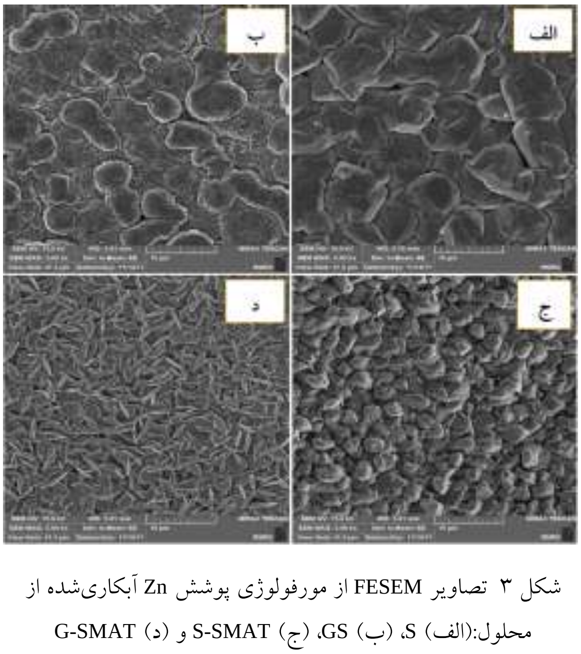
باتوجه‌به طیف ۲-ب بر اثر اضافه‌شدن ژلاتین به محلول، رشد ترجیحی ایجاد می‌شود و می‌توان گفت ژلاتین نقش ریزدانه‌کننده را دارد. به‌صورتی که در حضور ژلاتین، رشد در صفحه‌های (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲) (۱۰۳) کاهش یافته، درحالی‌که رشد در صفحه‌های (۱۰۰) و (۱۰۱) به‌طرز چشمگیری افزایش یافته است. همچنین می‌توان مشاهده کرد که پهنای پیک‌ها نسبت به طیف ۲-الف افزایش یافته که نشان‌دهنده کاهش اندازهٔ بلورک‌هاست. در طیف ۲-ج مشاهده می‌شود که بر اثر انجام عملیات SMAT، شدت پیک‌ها کاهش یافته است و پیک‌ها پهن‌تر شده‌اند که این موضوع به‌دلیل کاهش اندازهٔ بلورک در اثر انجام عملیات SMAT است. مقایسهٔ طیف‌های ۲-الف و ۲-ج نشان می‌دهد عملیات SMAT بر سطح زیرلایه تأثیر زیادی بر جهت رشد نداشته و فقط باعث کاهش اندازهٔ کریستالیت‌ها شده است. در طیف ۲-د مشاهده می‌شود که شدت همهٔ پیک‌ها کاهش یافته و پیک‌ها پهن‌تر شده است که نشان‌دهنده کاهش اندازهٔ کریستالیت‌هاست. همچنین هم‌زمان با کاهش رشد در صفحات کریستالی (۰۰۲)، (۱۰۲) (۱۰۳) رشد در صفحه (۱۰۰) افزایش یافته است.

بررسی مورفولوژی سطح

شکل ۳ تصاویر FESEM مورفولوژی پوشش‌های روی در حضور و عدم حضور ژلاتین روی زیرلایهٔ ساده و SMATشده را نشان می‌دهد. باتوجه‌به شکل ۳، لایه‌های متراکمی از Zn در همهٔ نمونه‌ها ایجاد شده است. تصویر ۳-الف مورفولوژی پوشش نمونهٔ S را نشان می‌دهد. این ساختار متشکل از بلورهای هگزاگونال است که در راستای محور C بر روی یکدیگر چیده شده‌اند و یک دانه را ایجاد می‌کنند.

در تصویر ۳-ب، یعنی برای نمونهٔ GS، اندازهٔ دانه‌ها کاهش یافته است. علت این امر این است که در هنگام اعمال

پوشش، ژلاتین خود را به سطح کاتد می‌رساند و مکان‌های فعال روی سطح را می‌پوشاند و رشد را در یک جهت متوقف می‌کند. از طرفی به‌دلیل حضور ژلاتین روی سطح کاتد، نفوذ کاتیون‌های Zn نیز دشوارتر می‌شود و درنتیجه کاتیون‌های فلزی کمتری توانایی رسیدن به مکان‌های رشد را دارند و دراین‌صورت تشکیل جوانه‌های جدید به‌جای رشد جوانه‌های قبلی ترجیح داده می‌شود. از طرفی اندازهٔ صفحات بلوری کاهش یافته و بر تعدادشان اضافه شده است و در هر دانه، جهات مختلفی از چیده‌شدن بلورک‌ها را می‌توان مشاهده کرد. علت به‌هم‌ریختگی و رشد تصادفی را نیز می‌توان به مکانیزم اثر ژلاتین در آبکاری، یعنی جذب بر سطوح پرانرژی و رسوب روی مکان‌های رشد و به‌موجب آن اثر منفی یا بازدارنده بر مکان‌های فعال رشد دانست [10]. طبق نتایج آزمون XRD در این پوشش، رشد در صفحات (۱۰۰) و (۱۰۱) ارجحیت داشته است که می‌توان گفت باتوجه‌به افزایش پلاریزاسیون کاتدی در حضور ژلاتین، رشد به بیرون صورت گرفته و رشد در صفحات زاویه‌دار و منشوری افزایش یافته است [11,12].



شکل ۳ تصاویر FESEM از مورفولوژی پوشش Zn آبکاری‌شده از محلول:(الف) S، (ب) GS، (ج) S-SMAT و (د) G-SMAT

در تصـــویر ۳–ج برای نمونهٔ S-SMAT، اندازهٔ دانه‌ها کوچک‌تر شـــده اســـت. درواقع از آن‌جایی که در عملیات SMAT اندازهٔ دانه های زیرلایه کاهش و ناهمواری های ســطح افزایش یافته‌اند، دانســیتهٔ مناطق مســتعد برای احیا افزایش می‌یابد و باعث تشــکیل جوانه‌های Zn بیشـــتری نســبت به حالتی که زیرلایه ســاده اســت، می‌شــود. این مورفولوژی نیز شــبیه مورفولوژی پوشـــش در حالت الف بوده، با این تفاوت که اندازهٔ دانه ها به‌طرز چشـــمگیری کاهش یافته اســت. همچنین اندازهٔ لایه‌ها بسـیار کمتر شـده اسـت، اما حالت منظم و یکنواخت خود را در جهت موازی یکدیگر حفظ کردند. طبق نتایج آزمون اشـعهٔ ایکس در این پوشش، رشد در صفحات (۰۰۲) ارجحیت داشته است. مطالعات نشـــان داده اســـت که بین جهت‌گیری کریســـتالی بلورهای Zn و زیرلایهٔ فولادی ارتباط وجود دارد. مطالعات پیشین نیز نشان داده است که بسته به نوع صفحه بلوری زیرلایـه، روی نحوهٔ قرارگرفتن بلورهـای هگزاگونـال Zn به‌شدت تأثیرگذار است [13].

بـاتوجـه‌بـه نتـایج الگوی XRD زیرلایـهٔ فولادی نمایش‌داده‌شـــده در شـــکل ٤، جهت‌گیری غالباً در صـــفحهٔ (۱۱۰) بوده است و بر روی صفحات (۱۱۰) زیرلایهٔ فولادی، بلورهایی که صفحات آن‌ها به موازات سطح زیرلایه هستند تشـــکیل خواهد شـــد. می‌توان گفت باتوجه‌به کاهش پلاریزاســـیون کاتدی در اثر انجام عملیات SMAT روی زیرلایه، رشـــد جانبی ترجیح داده می‌شـــود که علت آن کوچک‌تربودن انرژی لازم برای رشد در صفحات پردانسیتهٔ (۰۰۲) به موازات ســـطح فولاد به‌علت قوی‌تربودن انرژی پیوند بین اتم‌های صـفحات پردانسـیته با زمینهٔ فولاد اسـت [12].



شکل ٤ الگوی XRD زیرلایهٔ فولادی

تصویر ۳-د مورفولوژی پوشش G-SMAT را نشان می‌دهد. این پوشش بیشتر دارای بلورک‌های نازک Zn است که هر دانه دارای جهت‌گیری خاصی است که همچنین می‌تواند متفاوت با دیگر دانه‌ها باشد. باتوجه‌به وجود مناطق مستعد جوانه‌زنی روی زیرلایهٔ SMATشده، تعداد زیادی جوانه تشکیل خواهد شد. در ادامه ژلاتین با جذب بر سطوح پرانرژی و رسوب روی مکان‌های رشد مانع رشد می‌شود و مجدداً جوانه‌های جدید تشکیل می‌شود. به‌این‌ترتیب ساختار کاملاً به‌هم ریخته است و رسوبات ریزدانه شده‌اند.

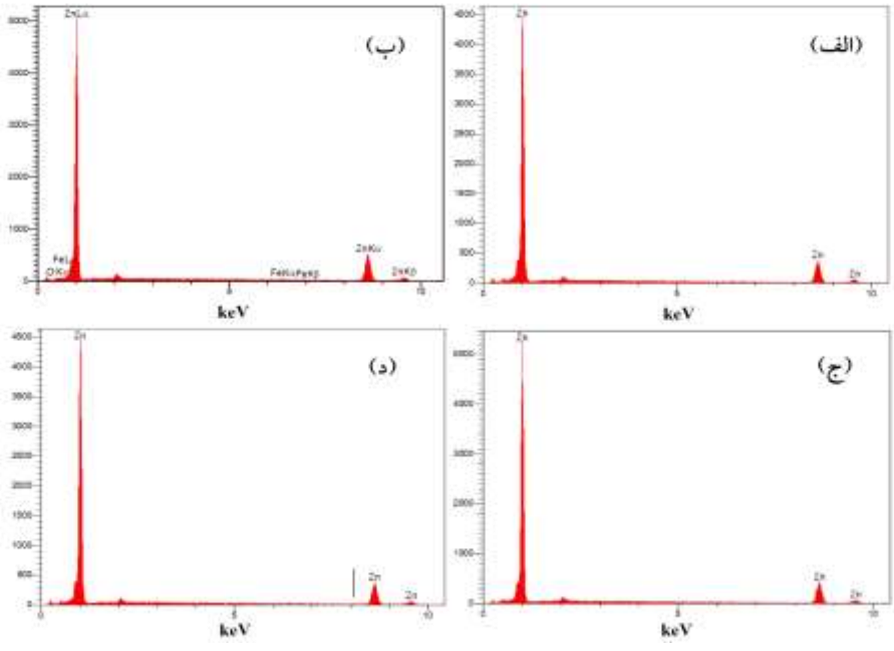
ترکیب شیمیایی پوشش‌ها

ترکیب شیمیایی پوشش‌های آبکاری‌شده از طریق آزمون طیف‌سنجی توزیع انرژی اشعهٔ ایکس (EDS) بررسی شد و نتایج آن در شکل ۵ نشان داده شده است.

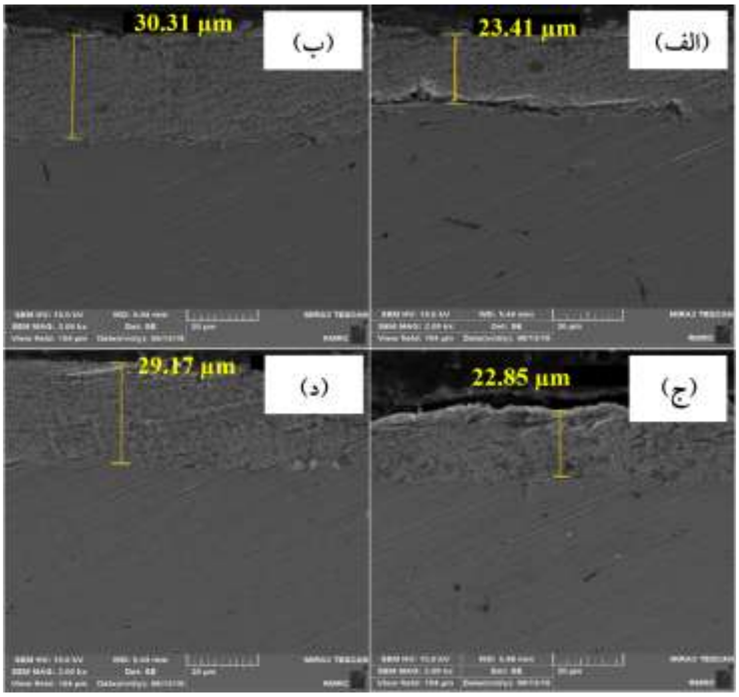
باتوجه‌به شکل، در همهٔ پوشش‌ها به‌جز پوشش نمونهٔ S، فقط عنصر روی شناسایی شده است. در پوشش یادشده، علاوه بر روی، آهن و اکسیژن نیز شناسایی شده‌اند که علت آن را می‌توان بالابودن پتانسیل اضافی هیدروژن به‌عنوان مانعی برای احیای Zn بر سطح کاتد [9] و همچنین ضخامت کمتر پوشش نسبت داد.

شکل ٦ تصاویر FESEM پوشش‌های Zn آبکاری‌شده در حالت‌های مختلف را نشان می‌دهد. باتوجه‌به تصویر ناحیه‌ای از عدم چسبندگی در نمونهٔ الف، مشاهده می شود که همان‌طور که در نتایج مربوط به EDS مشاهده شد، امکان جداشدن این پوشش از روی سطح وجود دارد و بدین‌ترتیب آهن دیده شده در نتایج EDS قابل توجیه است.

همان‌طور که مشخص است، ضخامت پوشش Zn در محلول‌های حاوی ژلاتین افزایش یافته است که علت آن را می‌توان بالابودن پتانسیل اضافی Zn یا به‌عبارتی بالابودن سرعت نشست یون‌ها در محلول حاوی ژلاتین دانست. به‌طوری‌که در شکل نیز مشاهده می‌شود، ضخامت پوشش برای پوشش‌های S، GS، S-SMAT و G-SMAT به‌ترتیب ۲۳٫٤۱، ۳۰٫۳۱، ۲۲٫۸۵ و ۲۹٫۱۷میکرون اندازه‌گیری شدند. باتوجه‌به تصاویر ٦-ج و ٦-د می‌توان مشاهده کرد که فاصلهٔ بین پوشش و زیرلایه کمتر می‌شود، به‌طوری‌که مرزی بین زیرلایه و پوشش مشاهده نمی‌شود. به‌نظر می‌رسد انجام عملیات SMAT بر سطح زیرلایه سبب اتصال بهتر پوشش به زیرلایه شده باشد.



شکل ۵ نتایج آزمون EDS پوشش Zn آبکاری‌شده از محلول: (الف) S، (ب) GS، (ج) S-SMAT و (د) G-SMAT

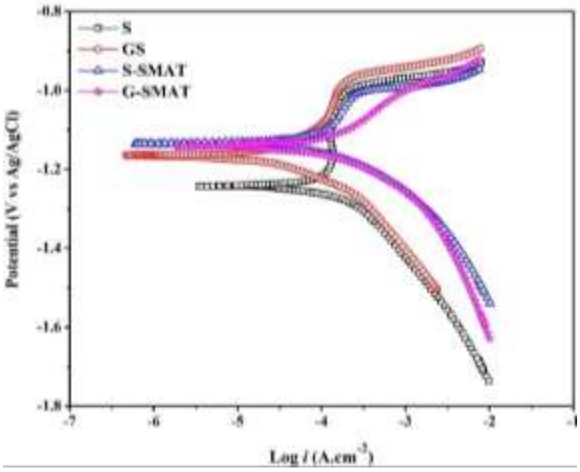


شکل ٦ تصاویر FESEM از ضخامت پوشش Zn آبکاری‌شده از محلول: (الف) S، (ب) GS، (ج) S-SMAT و (د) G-SMAT

ارزیابی رفتار خوردگی

شکل ۷ نمودار پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش Zn آبکاری‌شده را نشان می‌دهد. نتایج این آزمون در جدول ۳ آمده است. مقاومت پلاریزاسیون در همهٔ حالت‌ها نسبت به پوشش نمونهٔ S افزایش یافته است. باتوجه‌به نتایج پلاریزاسیون و تصاویر FESEM پوشش‌ها می‌توان مشاهده کرد که با ریزترشدن دانه‌های پوشش، دانسیتهٔ جریان خوردگی کمتر شده است. به‌عبارت دیگر، دانسیتهٔ جریان خوردگی به‌ترتیب از پوشش نمونهٔ S، نمونهٔ GS، نمونهٔ S-SMAT تا پوشش نمونهٔ G-SMAT کاهش یافته است.

مرزدانه‌ها به‌عنوان مکان‌های آندی مرجح شناخته می‌شوند و بنابراین نقش آند، و دانه نقش کاتد را ایفا می‌کند. در این حالت نسبت مساحت آند به کاتد بر میزان شدت خوردگی بسیار مؤثر است. سطح کاتد بزرگ واکنش احیا را تسهیل می‌کند و بنابراین انحلال آندی مطابق اصل خنثایی الکتریکی باید کاهش یابد. به‌عبارت دیگر زمانی که سطح دانه بزرگ‌تر از مرزدانه باشد، سرعت خوردگی در مرزدانه‌ها افزایش خواهد یافت. با ریزشدن دانه‌ها در ابعاد نانو می‌توان این‌گونه تصور کرد که نسبت آند به کاتد به‌نفع مرز دانه‌ها تغییر کرده و از مکان‌های کاتدی به‌شدت کاسته شده است. در این صورت فرایند خوردگی دچار کنترل کاتدی می‌شود، به این معنی که چون مکان‌های انجام واکنش کاتدی کاهش یافته است، به‌دنبال آن از سرعت واکنش‌های آندی نیز کم و درنهایت منجر به کاهش سرعت خوردگی می‌شود [14].



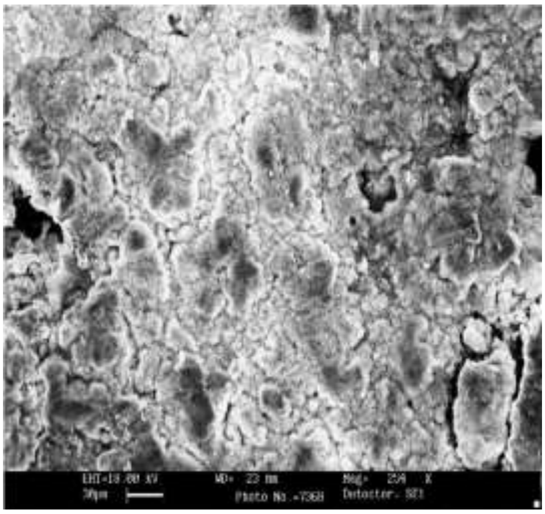
شکل ۷ منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش Zn آبکاری‌شده در حالت‌های مختلف در محلول ۳/۵درصد سدیم‌کلرید نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl

از طرفی پوشش‌ها پتانسیل پسیو متفاوتی از خود نشان دادند. در پوشش نمونهٔ S، پتانسیل پسیو کمتر از سایر پوشش‌هاست. از آن‌جایی که حلالیت نمک محدود است، تراکم بیش از حد یون‌های فلزی در نزدیکی سطح الکترود باعث خواهد شد نمک روی سطح الکترود رسوب کند و بخش چشمگیری از سطح را بپوشاند، ولی جریان در قسمت‌های پوشیده‌نشده به‌شدت افزایش می‌یابد. به‌محض هیدرولیزشدن سدیم‌کلرید و آب، یون‌هایی که ایجاد می‌شوند توانایی تشکیل فیلم پسیو را بر روی (Zn) دارند و به‌دنبال آن مهاجرت یا نفوذ کاتیون‌ها از شبکه فلز به درون الکترولیت از میان چنین لایهٔ پسیوی مشکل‌تر خواهد بود. همچنین اگرچه واکنش اکسیداسیون الکترود به‌وسیلهٔ یون‌های هیدروکسیل، کلر یا اکسیژن به‌طور هم‌زمان شدت می‌یابد، ضخامت فیلم پسیو افزایش پیدا می‌کند. این موضوع باعث می‌شود حرکت کاتیون‌های فلزی از شبکه به الکترولیت باز هم سخت‌تر شود، پس درنتیجه تغییرات جریان آندی کاهش پیدا می‌کند و با افزایش پتانسیل، جریان ثابت می‌ماند.

جدول ۳ پارامترهای الکتروشیمیایی به‌دست‌آمده از برون‌یابی تافل منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش Zn آبکاری‌شده در حالت‌های مختلف در محلول ۳/۵درصد سدیم‌کلرید

نمونه	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	E_{corr} (V)	R_p ($ohm.cm^{-2}$)
S	۸۰/۸	−۱/۲	۱۹۷/۸
GS	۷٤/٥	−۱/۱	۲۳۲/۸
S-SMAT	٦۰/٦	−۱/۱	۲۳۳/۲
G-SMAT	۲۰/۱	−۱/۱	۸۲۸/۱

شکل ۸ تصویر SEM سطح پوشش G-SMAT را پس از انجام آزمون پلاریزاسیون تافل نشان می‌دهد. به‌دلیل مشابهت، از آوردن تصاویر سطح پوشش‌های دیگر خودداری شده است. آنالیز EDS سطح نمونهٔ وجود عناصر Zn، O و Cl را تأیید کرد.



شکل ۸ تصویر SEM سطح پوشش G-SMAT پس از انجام آزمون پلاریزاسیون تافل

طبق تحقیقات، محصولات خوردگی Zn در محلول سدیم‌کلرید شامل ZnO، $Zn(OH)_2$، $ZnCl_2$، $Zn_5(OH)_8Cl_2.2H_2O$ و $Zn_5(OH)_6CO_3.H_2O$ است. طبق بررسی‌ها درصد هیدروکسید روی $Zn(OH)_2$ تشکیل‌شده در لایهٔ پسیو کم است و می‌توان گفت هیدروکسید روی در ابتدای تشکیل طبق واکنش‌های (۲) و (۳) زیر به‌سرعت به سایر محصولات تبدیل می‌شود.

$$Zn^{۲+} + ۲OH^- = Zn(OH)_۲ \quad (۲)$$

$$Zn(OH) = ZnO + H_۲O \quad (۳)$$

به‌دلیل حضور یون‌های کلر درون محلول مطابق با واکنش (٤)، هیدروکسید کلرید روی تشکیل خواهد شد.

$$٥Zn(OH)_۲ + ۲Cl^- + H_۲O = Zn_٥(OH)_۸Cl_۲.H_۲O + ۲OH^- \quad (٤)$$

در صورت حضور دی‌اکسیدکربن در اتمسفر و جذب آن بر روی سطح الکترولیت طبق واکنش (٥)، (٦) و (۷) هیدروکسید کربنات روی تشکیل می‌شود:

$$CO_2 + 2OH^- = CO_3^{2-} + H_2O \quad (٥)$$

$$CO_۳^{۲-} + H_۲O = HCO_۳^- + OH^- \quad (٦)$$

$$5Zn(OH)_2 + 2HCO_3^- + 2H^+ = Zn_5(OH)_6CO_3 + 4H_2O \quad (۷)$$

درنهایت مطالعات نشان داده است که هیدروکسید کربنات روی $Zn_5(OH)_6CO_3$ و هیدروکسید کلرید روی $Zn_5(OH)_8Cl_2.2H_2O$ محصولات اصلی خوردگی Zn، در محلول سدیم‌کلرید هستند [15,16]. بااین‌حال، هیدروکسید کربنات روی، یک لایۀ متخلخل است و طی پلاریزاسیون آندی رفتار شبه‌پسیو دارد [17].

منحنی نایکوئیست در محلول ۳/۵درصد سدیم‌کلرید برای پوشش‌های Zn آبکاری‌شده در حالت‌های مختلف در شکل ۹ نشان داده شده است. باتوجه‌به منحنی نایکوئیست برای تفسیر الکتروشیمیایی این سیستم‌ها و محاسبۀ پارامترهای الکتروشیمیایی R_s، C_{dl} و R_{ct} از مدار معادل شکل ۹–ب استفاده شده است. در این مدار، R_s مقاومت جبران‌نشده محلول بین الکترود مرجع و الکترود کاری (نمونۀ پوشش‌داده‌شده)، R_{ct} مقاومت پلاریزاسیون در فصل مشترک محلول و الکترود که همان مقاومت انتقال بار است و Q (C_{dl}) ظرفیت فیلم پسیو است. درواقع به‌دلیل آن‌که صفحات لایۀ دوگانه ایجادشده بین سطح الکترود و الکترولیت دقیقاً موازی باهم نیست و همچنین صفحه الکترود زبر و ناهمگون است، از المان فاز ثابت به‌جای خازن ایدئال استفاده می‌شود [14]. تفاوت این ۲عنصر در فرمول امپدانس خودش را نشان می‌دهد. امپدانس خازن با معادله (۸) برابر است:

$$Z=\frac{1}{j\omega C} \quad (۸)$$

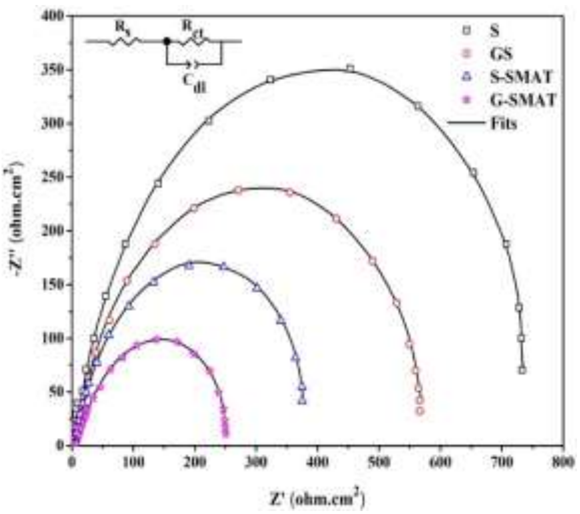
و این مقدار برای CPE با معادله (۹) برابر است:

$$Z=\frac{1}{(Y_0 j\omega)^n} \quad (۹)$$

جایی که C به‌معنی ظرفیت خازنی، ω فرکانس زاویه‌ای (ω=2πf)، Y_0 ادمیتانس (برعکس امپدانس و معادل پارامتر ظرفیت در خازن ایدئال) و j عبارت موهومی $\sqrt{-1}$ است.

همان‌طور که دیده می‌شود، اختلاف این‌دو فقط در یک توان n است که این مقدار عددی بین صفر و یک است. مقدار صفر آن مقاومت ایدئال و مقدار یک آن خازن ایدئال را تداعی می‌کند، به‌طوری‌که هرچه این مقدار به مقدار ۱ نزدیک‌تر باشد، سطحی یکنواخت‌تر و ایدئال‌تر خواهیم داشت.

مقادیر به‌دست‌آمده از مدار معادل و انطباق آن‌ها با طیف‌های حاصل از آزمون، در جدول ٤ ثبت شد. باتوجه‌به این‌که R_{ct} مقاومت انتقال بار بوده و سرعت واکنش‌های خوردگی را مشخص می‌کند، هرچه این کمیت بزرگ‌تر باشد، مقاومت به خوردگی بیشتر است. همان‌گونه که از جدول ٤ مشخص است، پوشش نمونۀ G-SMAT بیشترین مقاومت پلاریزاسیون و بازده حفاظتی را دارد. همچنین طبیعت له‌شده و شبه‌دایره نمودارها با مرکز زیر محور افقی، بیانگر افزایش ناهمواری‌های سطحی و غیریکنواختی الکترود جامد در حین خوردگی و توزیع غیریکنواخت جریان روی سطح است. این مسئله را می‌توان با پارامتر n نیز بیان کرد. با مقایسه مقادیر n ملاحظه می‌شود که این پارامتر به‌ترتیب به ۱ نزدیک می‌شود که بیانگر یکنواختی بالای پوشش نسبت به دیگر پوشش‌هاست.



شکل ۹ منحنی نایکوئیست نمونه‌های پوشش Zn آبکاری‌شده در حالت‌های مختلف در محلول ۳/۵درصد سدیم‌کلرید

جدول ٤ نتایج آزمون امپدانس نمونه‌های پوشش Zn آبکاری‌شده در حالت‌های مختلف در محلول ۳/۵درصد سدیم‌کلرید

نوع پوشش	R_s $(ohm.cm^{-2})$	R_t $(ohm.cm^{-2})$	C_{dl} (F)×۱۰$^{-۵}$	n	درصد تخلخل	IE
S	۷	۱/۲۵	۱۲/٤	۰/۸۳	٦۰/۳	۳۹/۸
GS	۹	۳٦۹/۹	۲۰/۰	۰/۹٦	٤۱/۲	۵۸/۹
S-SMAT	٦	۵٦۱/۵	۲۱/۹	۰/۹۸	۲۷/۲	۷۲/۹
G-SMAT	۹	۷۳۲/۵	۲۲/۰	۱	۲۰/۸	۷۹/۱

باتوجه‌به آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در رابطه با تشکیل فیلم پسیو می‌توان مشاهده کرد که برای پوشش حاصل از نمونهٔ S، سریع‌تر فیلم پسیو تشکیل شده است. درحالی‌که در حالت‌های دیگر، فیلم پسیو در پتانسیل‌های بالاتر تشکیل شده است. باتوجه‌به مقدار n می‌توان گفت نمونهٔ یادشده بیشترین زبری سطح را در مقایسه با پوشش‌های دیگر دارد و افزایش زبری سطح سبب می‌شود تابع کار الکترون کاهش پیدا کند و به‌این‌ترتیب واکنش‌های الکتروشیمیایی مربوط به تشکیل لایهٔ پسیو راحت‌تر انجام می‌شود. برای محاسبه درصد تخلخل (درصدF) برای هر نمونه، از رابطه (۱۰) استفاده شد [18].

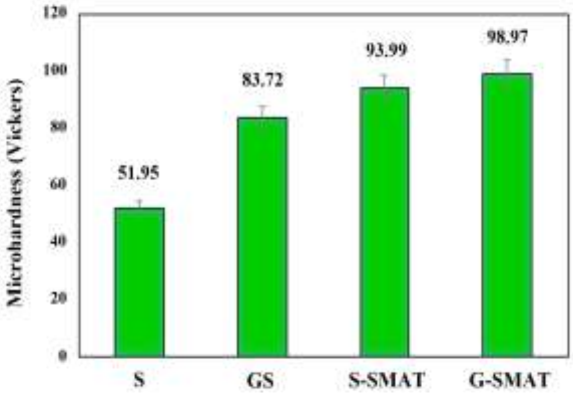
$$\text{درصد}F=\left(\frac{\dot{R}_P}{R_P}\right)\times 10^{-\left(\frac{\Delta E_{Corr}}{\beta_a}\right)}\times 100 \qquad (۱۰)$$

که در این رابطه $\dot{R}_P$ و R_P به‌ترتیب مقاومت های پلاریزاسیون زیرلایه و پوشش و ΔE_{Corr} اختلاف پتانسیل خوردگی و β_a شیب ناحیهٔ آندی نمودار پلاریزاسیون هستند.

با مقایسه نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی مشاهده شد که میزان تخلخل، به‌ترتیب از پوشش حاصل از نمونهٔ S تا درنهایت پوشش آبکاری حاصل از نمونهٔ G-SMAT روبه‌کاهش بوده که این کاهش تخلخل و متراکم‌شدن پوشش به‌خوبی در تصاویر FESEM نشان داده شده است. کاهش تخلخل پوشش نشان‌دهنده افزایش مقاومت به خوردگی است. درواقع کاهش تخلخل‌های پوشش موجب کاهش نفوذ محلول خورنده، افزایش بازده حفاظت از خوردگی و درنتیجه کاهش خورده‌شدن زیرلایه می‌شود [19]. درنهایت باتوجه‌به داده‌های به‌دست‌آمده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و همچنین امپدانس الکتروشیمیایی و اطلاعات حاصل، مشاهده شد که نتایج این ۲ آزمون از تطابق خوبی برخوردار است. همچنین باتوجه‌به نتایج آزمون ولتامتری انجام‌شده که در شکل ۱ نشان داده شد، می‌توان مشاهده کرد که در پوشش‌های اعمالی بر زیرلایهٔ SMATشده، جریان آندی کاهش یافته است که نشان‌دهنده افزایش مقاومت به خوردگی است [20]. باتوجه‌به نتایج یادشده تطابق هر ۳ آزمون تأیید می‌شود.

ارزیابی میکروسختی

از آن‌جایی‌که آزمون اندازه‌گیری میکروسختی یکی از آزمون‌های سنجش و مشخصه‌یابی برای پوشش‌هاست، از آن برای بررسی خواص پوشش اعمال‌شده کمک گرفته شد. شکل ۱۰ نتایج آزمون میکروسختی پوشش‌ها را نشان می‌دهد. باتوجه‌به نتایج، پوشش حاصل از نمونهٔ G-SMAT بیشترین میکروسختی (۹۸/۹ ویکرز) را داراست. می‌توان گفت از آن‌جایی‌که Zn ساختار هگزاگونال بوده، دارای خواص مکانیکی ناهمسان است و جهت‌گیری کریستالوگرافی به میزان چشمگیری روی خواص مکانیکی تأثیر می‌گذارد و با تغییر در جهت‌گیری و محدودشدن صفحات لغزشی پوشش، میکروسختی نیز تغییر می‌یابد [21].



شکل ۱۰ نتایج آزمون میکروسختی پوشش Zn آبکاری‌شده از محلول: (الف) S، (ب) GS، (ج) S-SMAT و (د) G-SMAT

نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر عوامل شیمیایی و مکانیکی بر پوشش‌های Zn آبکاری‌شده همراه با عملیات مکانیکی سطحی تدریجی روی نمونه‌های فولادی بررسی شد. نمونه‌های نهایی از نظر مورفولوژی و خواص خوردگی ارزیابی شدند که برمبنای بررسی‌ها، نتایج زیر به‌دست می‌آید:

۱. در محلول حاوی ژلاتین روی زیرلایهٔ ساده (S)، پتانسیل نشست Zn افزایش یافته، در صورتی‌که در محلول بدون ژلاتین و زیرلایهٔ SMATشده (S-SMAT)، پتانسیل نشست کاهش یافته است؛

۲. الگوی XRD پوشش‌ها نشان داد که در حضور ژلاتین رشد ترجیحی ایجاد می‌شود و همچنین اندازه بلورک‌ها کاهش می‌یابد. درحالی‌که برای زیرلایهٔ SMATشده تغییری در جهت رشد ایجاد نشده و فقط اندازه بلورک کاهش یافته است. در صورت حضور ژلاتین و انجام عملیاتSMAT (نمونهٔ G-SMAT) رشد ترجیحی ایجاد می‌شود و اندازهٔ بلورک به‌طرز چشمگیری کاهش می‌یابد؛

۳. طبق تصاویر FESEM، اندازهٔ دانه برای پوشش حاصل از محلول حاوی ژلاتین بر روی زیرلایهٔ SMATشده (G-SMAT) دارای کمترین اندازهٔ دانه است. لازم به ذکر است در همهٔ حالت‌ها اندازه دانه نسبت به اندازهٔ دانهٔ نمونهٔ حاصل از محلول بدون ژلاتین روی زیرلایهٔ ساده (نمونهٔ S)، کمتر است؛

٤. طبق تصاویر FESEM در حضور ژلاتین، ضخامت پوشش افزایش یافته است و در نمونه‌هایی که زیرلایهٔ SMAT شده باشد، ناحیه اتصال پوشش با زیرلایه بهبود یافته است؛

۵. باتوجه‌به آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس الکترو شیمیایی، مقاومت به خوردگی پو شش حا صل از محلول حاوی ژلاتین بر روی زیرلایهٔ SMATشده (نمونهٔ G-SMAT) نسبت به پوشش‌های دیگر بهتر است؛

٦. نتایج آزمون میکروسختی نشان داد که پوشش حاصل از محلول حاوی ژلاتین روی زیرلایهٔ SMATشده (نمونهٔ G-SMAT) دارای سختی بالاتری نسبت به نمونه‌های دیگر است.

مراجع

۱. ایمان بقال‌زاده، "آبکاری روی و آلیاژهای آن"، انتشارات دانشگاه صنعتی شریف، (۱۳۹٤).

2. Varea, A., Pellicer, E., Pané, S., Nelson, B.J., Suriñach, S., Dolors Baró, M., and Sort, J., "Mechanical properties and corrosion behavior of nanostructured Cu-rich CuNi electrodeposited films," *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 7, pp. 1288-1302, (2012).

3. Orinakova, R. R., Turoňová, A., Kladekova, D., Galova, M., and Smith, R. M., "Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys," *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 36, No. 9, pp. 957-972, (2006).

4. Tao, N., Wu, X., Sui, M., Lu, J., and Lu, K., "Grain refinement at the nanoscale via mechanical twinning and

dislocation interaction in a nickel-based alloy", *Journal of materials research*, Vol. 19, No. 6, pp. 1623-1629, (2004).

5. Tao, N., Zhang, H., Lu, J., and Lu, K., "Development of nanostructures in metallic materials with low stacking fault energies during surface mechanical attrition treatment (SMAT)", *Materials Transactions*, Vol. 44, No. 10, pp. 1919-1925, (2003).
6. Tao, N., Lu, J., and Lu, K., "Surface nanocrystallization by surface mechanical attrition treatment", *in Materials science forum*, Vol. 579, pp. 91-108, (2008).

۷. شایق بروجنی، ب.، اکبری خراجی، ا.، "اثر زمان عملیات مکانیکی سطحی تدریجی (SMAT) بر رفتار خوردگی مس خالص"، فصلنامه علمی پژوهشی فرایندهای نوین در مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر مجلسی، سال نهم، شماره٤، ص‌ص ٧٣-٦٣ ، (١٣٩٤).

8. Zhou, W., Inoue, S., Iwahashi, T., Kanai, K., Seki, K., Meyamae, T., Kim, D., Katayama, Y.,"Double layer structure and adsorption/ adsorption hysteresis of neat ionic liquid on Pt electron surface – an in-situ IR-visible sum-frequency generation spectroscopic", *Electrochemistry Communications*, Vol. 12, pp.672-675, (2010).
9. Baik, D.S., Fray, D.J.,"Electrodeposition of zinc from high acid chloride solutions", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 31, pp. 1141-1147, (2001).
10. Nakano, H., Ura, T., Ouei, S., Kobayashi, S., "Effect of Preadsorption of Organic Additives on the Appearance and Morphology of Electrogalvanized Steel Sheets", *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, Vol. 99, No. 12, pp. 700–708, (2013).
11. Sorour, N., Zhang, W., Ghali, E., Houlachiorganic, G.,"additives in zinc electrodeposition process (performance and evaluation)", Hydrometallurgy, Vol. 171, No. 9, pp. 320-332, (2017).
12. Youssef, Kh.M.S., Koch, C.C., Fedkiw, P.S., "Influence of additives and plus electrodeposition parameters on production of nanocrystalline zinc from zinc chloride electrolytes", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 151, No. 2, pp. 103–111, (2004).

۱۳. ساعت‌چی،ا.، یان،ه.، هاریس،س.، "تأثیر دانسیتهٔ جریان بر مورفولوژی و بافت پو شش‌های گالوانیزهٔ سرد بر روی سطح فولاد"، استقلال، سال بیستم، شماره ۱، (۱۳۸۰).

14. A. Nikfahm, I. Danaee, A. Ashrafi, M. Toroghinejad,"Effect of grain size changes on corrosion", *Materials Research*, Vol. 16, pp. 1379-1386, (2013).
15. Mouanga, M., Bercot, P., Raush, J.Y., "Comparison of corrosion behavior of zinc in NaOH and in NaCl solutions; Part 1: Corrosion layer characterization", *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 3984–3992, (2010).
16. Mouanga, M., P. Bercot, P., "Comparison of corrosion behavior of zinc in NaOH and in NaCl solutions; Part 2: Electrochemical analyses", *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 3993–4000, (2010).
17. Abd el-lateef, H.M., El-Sayed, A.R., Mohran H.S.,"Role of nickel alloying on anodic dissolution behavior of zinc in 3.5 % NaCl solution. Part II: Potentiodynamic, potentiostatic and galvanostatic studies", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 25, pp. 3152–3164, (2015).
18. Eidivandi S., Shayegh Boroujeny B., Dustmohammadi A., Akbari E., "The effect of surface mechanical

attrition treatment (SMAT) time on the crystal structure and electrochemical behavior of phosphate coatings", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 821, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153252, (2020) .

19. Taheri R., Oguocha I.N.A. and Yannacopoulos S., "The tribological characteristics of electroless NiP coatings", *Journal of Wear*, Vol. 249, pp. 389-396, (2001).
20. Erten, U., Unal, H.I., Zor, S., Atapek, S.H.,"Structure and electrochemical characterization of Zn-TiO_2 and Zn-WO_3 nanocomposite coating electrodeposited on St37", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 45, pp. 991-1003, (2001).
21. McDermid, J.R., Xia, X., Zhitomisky, I., "Electrodeposition zinc and composite zinc-yttria stabilized zirconia coating", *materials processing technology*, Vol.209, pp.2632–2640, (2009).